

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

S1  
? t1/7/1

1 PN='DE 3819931'

1/7/1

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008106458

WPI Acc No: 1989-371569/198951

Polymer-modified bitumen compsns. - contain oxidised olefin polymer  
Patent Assignee: VEBA OEL AG (SCOV )

Inventor: BERGMANN K; HOHR D; TAUBE A; VONK H

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3819931	A	19891214	DE 3819931	A	19880611	198951 B
DE 3819931	C	19901025				199043

Priority Applications (No Type Date): DE 3819931 A 19880611

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3819931	A	5		

Abstract (Basic): DE 3819931 A

Polymer-modified bitumen compsns. comprise bitumen and an olefin (co)polymer (I) which has been oxidised with air at 200-250 deg.C to adjust its softening point (ring and ball) to 60-120 deg.C before mixing it with the bitumen.

USE/ADVANTAGE - The compsns. are used as binders in hot-mix asphalts, e.g. for road paving. Pre-oxidising (I) inhibits phase sepn. during storage and processing of the compsns. at high temp.

0/2

Abstract (Equivalent): DE 3819931 C

Polymer-modified bitumen compsns. comprise bitumen and an olefin (co)polymer (I) which has been oxidised with air at 200-250 deg.C to adjust its softening point (ring and ball) to 60-120 deg.C before mixing it with the bitumen.

USE/ADVANTAGE - The compsns. are used as binders in hot-mix asphalts, e.g. for road paving. Pre-oxidising (I) inhibits phase sepn. during storage and processing of the compsns. at high temp. (5pp Dwg.No.0/2)

Derwent Class: A17; A93; H08; L02; Q41

International Patent Class (Additional): C08L-023/02; C08L-095/00;  
E01C-007/22

?

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Patentschrift  
⑯ DE 38 19 931 C2

⑮ Int. CL 5:

C 08 L 95/00

C 08 L 23/02

C 08 L 23/12

E 01 C 7/22

- ⑯ Aktenzeichen: P 38 19 931.9-44  
⑯ Anmeldetag: 11. 6. 88  
⑯ Offenlegungstag: 14. 12. 89  
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 25. 10. 90

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Veba Oel AG, 4650 Gelsenkirchen, DE

⑯ Erfinder:

Höhr, Dieter, Dr., 4230 Wesel, DE; Bergmann, Karl, Dr., 4270 Dorsten, DE; Völk, Heinz, 4030 Ratingen, DE; Taube, Arnold, 4390 Gladbeck, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
In Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 26 31 361  
DE-AS 25 40 230  
DE-AS 21 12 773  
DE-CS 14 70 744

⑯ Polymermodifiziertes Bitumen, Herstellung und Verwendung desselben

DE 38 19 931 C2

DE 38 19 931 C2

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer: DE 38 19 931 C2  
Int. Cl.<sup>5</sup>: C 08 L 95/00  
Veröffentlichungstag: 25. Oktober 1990

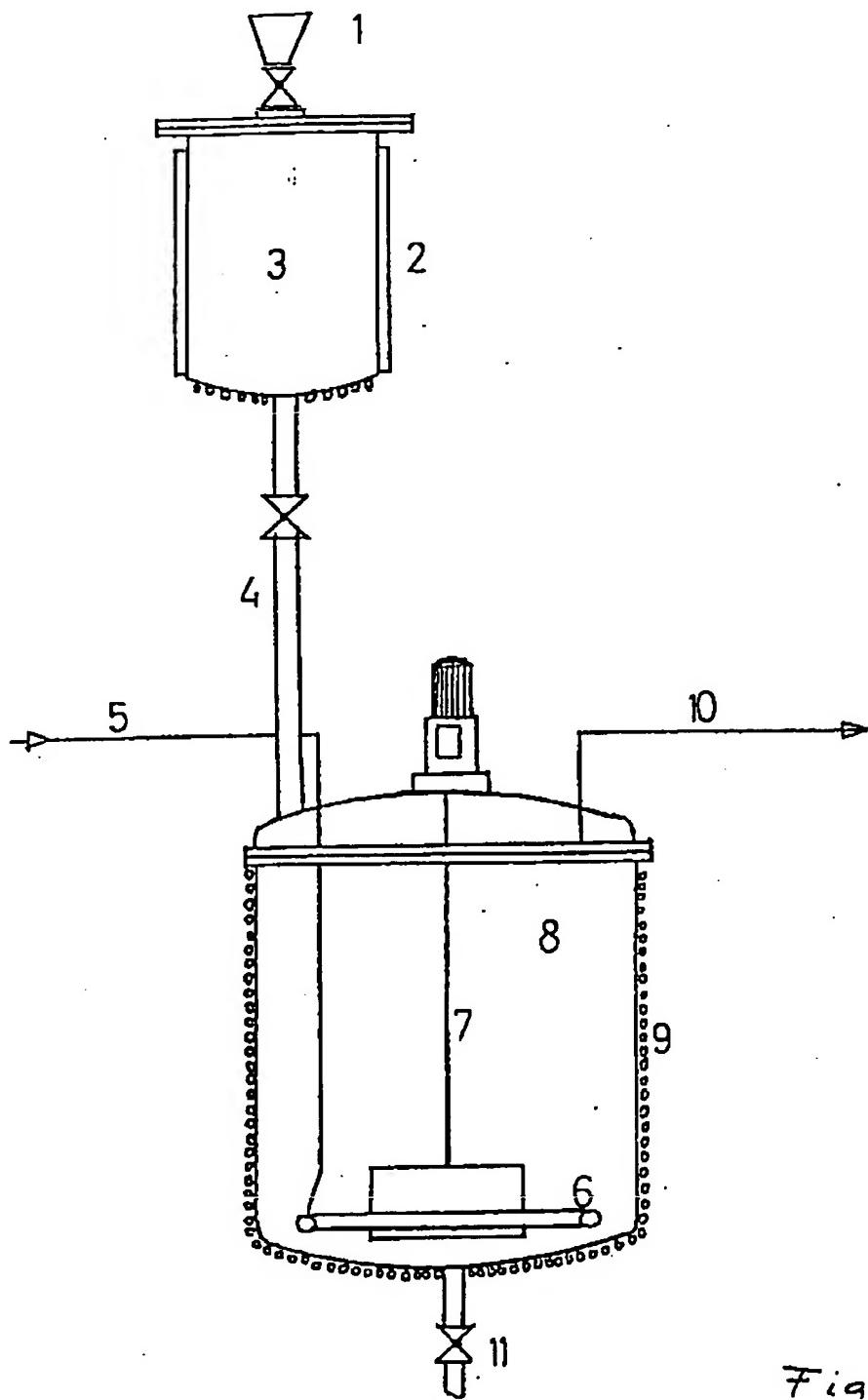


Fig. 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft polymermodifiziertes Bitumen aus einem Normenbitumen oder Mischungen derselben und einem thermoplastischen Kunststoff sowie ein Verfahren zur Herstellung und Verwendung eines lagerstabilen polymermodifizierten Bitumens als Bindemittel in heißgemischten Asphaltmischungen.

Heißgemischte Asphaltmischungen finden in erster Linie im Straßenbau Verwendung, werden aber auch für zahlreiche Spezialanwendungen eingesetzt. Sie bestehen im wesentlichen aus einer Mischung aus Mineralstoffen und einem Bindemittel, z. B. einem Normenbitumen oder einem polymermodifizierten Bitumen. Der Einsatz polymermodifizierten Bitumens bewirkt eine Verbesserung der Gebrauchseigenschaften der Asphaltsschichten hinsichtlich ihrer Verformungsbeständigkeit bei hohen Temperaturen sowie ihrer Kältesflexibilität.

Die Modifizierung von Bitumen beispielsweise mit Naturkautschuk ist lange bekannt. Daneben gibt es auch Bemühungen, dem Bitumen polymere Recyclingprodukte beizumischen und diese somit einer wirtschaftlichen Verwertung zuzuführen.

Bei der Herstellung hochwertiger Straßenbeläge haben sich dagegen amorphe Polyolefine sowie Copolymeren von  $\alpha$ -Olefinen als besonders vorteilhaft erwiesen (vgl. EP-OS 02 11 103).

Ein großes Problem beim Einsatz von polymermodifiziertem Bitumen als Bindemittel für Asphaltmischungen ist die Neigung, sich schon nach kurzem Stehen in schmelzflüssigem Zustand zu entmischen und zwar derart, daß sich der Kunststoff aufgrund seiner geringen Dichte in der oberen Schicht anreichert.

Derartige Mischungen von Bitumen und amorphen Polyolefinen müssen bis zu ihrer Verwendung durch Umpumpen oder Röhren homogen gehalten werden.

Das Problem, die Entmischung von Bitumen und thermoplastischem Kunststoff unter Verarbeitungsbedingungen nachhaltig zu verhindern, ist bereits beschrieben.

Die DE-PS 26 31 361 gibt an, daß die Entmischungsneigung von Bitumen und ataktischem Polyolefin durch die Zugabe einer bestimmten Menge eines Füllstoffes mit speziellen physikalischen Eigenschaften aufgehoben werden kann.

In der DE-AS 25 40 230 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Mischung aus Bitumen und Polyethylen oder Polypropylen in einer Heißmischanlage so lange homogenisiert wird, bis ein deutlicher Viskositätsabfall eintritt, wodurch eine einheitliche Masse erzeugt werden soll, die nicht zur Entmischung neigt.

Trotzdem ist von der Praxis ein weiterbestehendes Bedürfnis zu erkennen, Zusammensetzungen mit verbesserten Gebrauchseigenschaften zur Verfügung gestellt zu bekommen, bei denen die Entmischung von Mischungen aus Bitumen und Kunststoff wirksam verhindert wird.

Ziel der Erfindung ist daher, ein lagerstabiles polymermodifiziertes Bitumen und ein Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung anzugeben, das einer Asphaltmischung positive Gebrauchseigenschaften verleiht, sich problemlos mit herkömmlichen Maschinen verarbeiten läßt und darüber hinaus unter Lager- und Verarbeitungsbedingungen, d. h. bei Temperaturen oberhalb des Erweichungspunktes Ring und Kugel nicht zur Entmischung neigt.

Die Aufgabe wird erfahrungsgemäß dadurch gelöst,

dass der thermoplastische Kunststoff der Gruppe der Olefin-Polymerate und Olefin-Copolymerate angehört, ausgenommen sind Homo- oder Mischpolymerate von 1,3-Dienen, und vor der Aufmischung mit dem 5 Normenbitumen durch Durchleiten von Luftsauerstoff bei 200 bis 250°C auf einen Erweichungspunkt Ring und Kugel von 60°C bis 120°C eingestellt wird.

Besonders geeignete thermoplastische Kunststoffe sind ataktisches Polypropylen, Copolymeren von  $\alpha$ -Olefinen oder Gemische der vorgenannten Vertreter.

Der Erweichungspunkt Ring und Kugel (nach DIN 1995) der thermoplastischen Kunststoffe, von denen ausgegangen wird, liegt zwischen 85 und 160°C, die Schmelzviskosität bei 170°C zwischen 7000 und 15 000 15 mPa · s – gemessen mit einem Rotationsviskosimeter – und die Penetration bei 25°C (nach DIN 1995) zwischen 15 und 30 x 1/10 mm. Sie werden beispielsweise schmelzflüssig in thermisch isolierten Tankwagen oder als Granulat geliefert werden.

20 Die Behandlung der thermoplastischen Kunststoffe mit Luftsauerstoff kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Fig. 1 zeigt eine diskontinuierliche Technikumsapparatur zur oxidativen Behandlung eines granulierten thermoplastischen Kunststoffes.

25 In der gezeigten Technikumsapparatur wird der Einsatz über den Trichter 1 dem Aufschmelzbehälter 3, der über eine Mantelbeheizung 2 verfügt, zugeführt. Das aufgeschmolzene Granulat gelangt über Leitung 4 in den Reaktor 8, der von einer Heizschlange 9 umgeben ist. Über Leitung 5 wird die Luft in den Reaktor eingespeist und über eine Spinn 6 fein verteilt. Die Abluft wird über Leitung 10, das Produkt über Leitung 11 abgeführt.

30 Die oxidative Behandlung erfolgt bei 200 bis 250°C. Es werden 500 bis 1500 l Luft/Minute (unter Normalbedingungen) pro Tonne Einsatzstoff benötigt. Die Reaktion läuft unter ständigem Rühren 4 bis 10 Stunden und wird anhand des Erweichungspunktes Ring und Kugel kontrolliert. Nach Erreichen des gewünschten Erweichungspunktes des Kunststoffes wird das Reaktionsprodukt aus dem Reaktor abgezogen. Es kann sofort mit dem Normenbitumen zum Fertigprodukt aufgemischt oder in Fässern gelagert und transportiert werden, um es zu einem späteren Zeitpunkt einzusetzen.

35 Zur Herstellung des erfahrungsgemäßen polymermodifizierten Bitumens werden Normenbitumen z. B. der Qualität B 80 oder B 200 bzw. Mischungen derselben eingesetzt. Die Bitumenkomponente wird in üblichen Heißmischanlagen mit dem oxidativ behandelten thermoplastischen Kunststoff derart aufgemischt, daß die Mischung 75 bis 98 Gew.-% Normenbitumen und 2 bis 25 Gew.-% Kunststoff enthält.

40 Das erfahrungsgemäße polymermodifizierte Bitumen ist lagerstabil. Zum Nachweis der Stabilität gegen Entmischung bei Heißlagerung gebrauchsfertiger polymermodifizierter Bitumen wird der branchenübliche Tubentest durchgeführt. Dazu werden 75 g polymermodifiziertes Bitumen blasenfrei in eine unlackierte Aluminiumtube von 3 cm Durchmesser und 16 cm Zylinderhöhe bis zu 2/3 ihrer Höhe eingegossen. Ehe das Prüfgut ganz erkaltet ist, wird das offene Tubenende so zusammengequetscht und mehrfach dicht verschlossen, daß keine Luft eingeschlossen wird. Die so luftfrei und luftdicht verschlossene Tube wird senkrecht stehend 3 Tage bis 180°C gelagert. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die Tube weiter abgekühlt, damit das Prüfgut aus dem Aluminiummantel geschält werden kann. Der Prüfling wird nach der Höhe gedrittelt. An den unteren und

oberen Probenteilen werden die Erweichungspunkte Ring und Kugel bestimmt. Kriterium für die Lagerstabilität ist, daß die Erweichungspunkte beider Probenteile um nicht mehr als 2°C differieren. Das ist bei den untersuchten erfundungsgemäßen polymermodifizierten Bitumemischungen der Fall.

Das erfundungsgemäße polymermodifizierte Bitumen eignet sich für den Einsatz als Bindemittel in Asphaltmischungen, die beispielsweise im Wasserbau oder für Gleisschotterbett, insbesondere aber im Straßenbau für hochwertige Straßenbeläge, lärmindernde Deckschichten oder Drainasphaltdecken verwendet werden.

Der vorteilhafte Einsatz des erfundungsgemäßen polymermodifizierten Bitumens als Bindemittel für hochwertige Straßenbeläge wird an dem folgenden Beispiel erläutert.

#### Beispiel

Aus 92 Gew.-% Normenbitumen B 80 und 8 Gew.-% oxidativ abgebautem Ethylen-Propylen-Copolymer wird ein polymermodifiziertes Bitumen hergestellt. Das Normenbitumen weist vor der Modifizierung einen Erweichungspunkt Ring und Kugel von 45,5°C und eine Penetration bei 25°C von 86 x 1/10 mm auf. Das Ethylen-Propylen-Copolymer hat vor der Oxidation einen Erweichungspunkt Ring und Kugel von 105°C und eine Penetration bei 25°C von 20 x 1/10 mm; nach der Oxidation einen Erweichungspunkt Ring und Kugel von 79°C sowie eine Penetration bei 25°C von 133 x 1/10 mm. Die Werte des polymermodifizierten Bitumens für den Erweichungspunkt Ring und Kugel mit 50°C und die Penetration bei 25°C mit 69 x 1/10 mm entsprechen denen eines Normenbitumens der Qualität B 65.

Das erfundungsgemäße polymermodifizierte Bitumen wird als Bindemittel für die Aufbereitung eines hochwertigen Splitumastixasphaltes 0/11S folgender Rezeptur eingesetzt:

	Gew.-Anteile	40
Kalksteinmehl	12	
Basaltedelbrechsand 0/2	15	
Basaltedelsplitt 2/5	12	
Basalterdelsplitt 5/8	18	45
Basaltedelsplitt 8/11	43	
polymermodifiziertes Bitumen	6,4	

Der hergestellte Asphaltbelag zeichnet sich gegenüber konventionellen Asphaltdeckschichten durch erhöhte Beständigkeit gegen Verdrückung aus, was anhand der Bestimmung der Stempelindrucktiefe nach DIN 1996, Blatt 13, an ausgeformten Marshallprobekörpern bei 70°C überprüft wurde. Die so erhaltenen Werte im Vergleich zu einem Asphaltbelag nach dem Stand der Technik sind aus Fig. 2 ersichtlich.

Fig. 2 zeigt die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Prüfzeit für eine Asphaltmischung gemäß obiger Rezeptur im Vergleich zu einer Asphaltmischung, bei der anstelle des erfundungsgemäßen polymermodifizierten Bitumens Normenbitumen der Qualität B 65 eingesetzt wurde. Während der Marshallprobekörper mit dem erfundungsgemäßen Bindemittel über 5 Stunden stabil blieb, ist der Vergleichsprobekörper nach einer Stunde zerbrochen.

Zur Herstellung von Asphaltbelägen unter Verwendung des erfundungsgemäßen polymermodifizierten Bi-

tumens sind neben Basalt die herkömmlichen Mineralstoffarten, z. B. Diabas, Grauwolle, Kalkstein usw. geeignet.

Praxisversuche mit einem Splitumastixasphalt 0/11S auf Basis Diabas als Mineralstoff haben gezeigt, daß bei Verwendung des erfundungsgemäßen Bindemittels keine Besonderheiten hinsichtlich Aufbereitungs- und Verarbeitungsbedingungen beim Anlegen der Straßendeckschicht gegenüber Materialien nach dem Stand der Technik auftreten.

Das erfundungsgemäße aus Normenbitumen und einem mit Luftsauerstoff behandelten thermoplastischen Kunststoff bestehende polymermodifizierte Bitumen neigt auch bei längerem Stehen nicht zur Entrührung, wodurch eine erneute Homogenisierung vor dem Einsatz als Bindemittel in heißgemischten Asphaltmischungen überflüssig wird. Es läßt sich ohne Probleme mit den herkömmlichen Maschinen beispielsweise im Straßenbau verarbeiten und verleiht der Asphaltsschicht eine erhöhte Verformungsbeständigkeit bei hohen Temperaturen.

#### Patentansprüche

1. Polymermodifiziertes Bitumen aus einem Normenbitumen oder Mischungen derselben und einem thermoplastischen Kunststoff, bei dem der thermoplastische Kunststoff der Gruppe der Olefin-Polymerate und Olefin-Copolymerate angehört, ausgenommen sind Homo- oder Mischpolymerate von 1,3-Dienen, und vor der Aufmischung mit dem Normenbitumen mit Luftsauerstoff bei 200 bis 250°C bis zu einem Erweichungspunkt Ring und Kugel von 60°C bis 120°C behandelt worden ist.

2. Lagerstabiles polymermodifiziertes Bitumen nach Anspruch 1, bei dem der thermoplastische Kunststoff ein ataktisches Polypropylen, ein Copolymer von  $\alpha$ -Olefinen oder ein Gemisch der vorgenannten Vertreter ist.

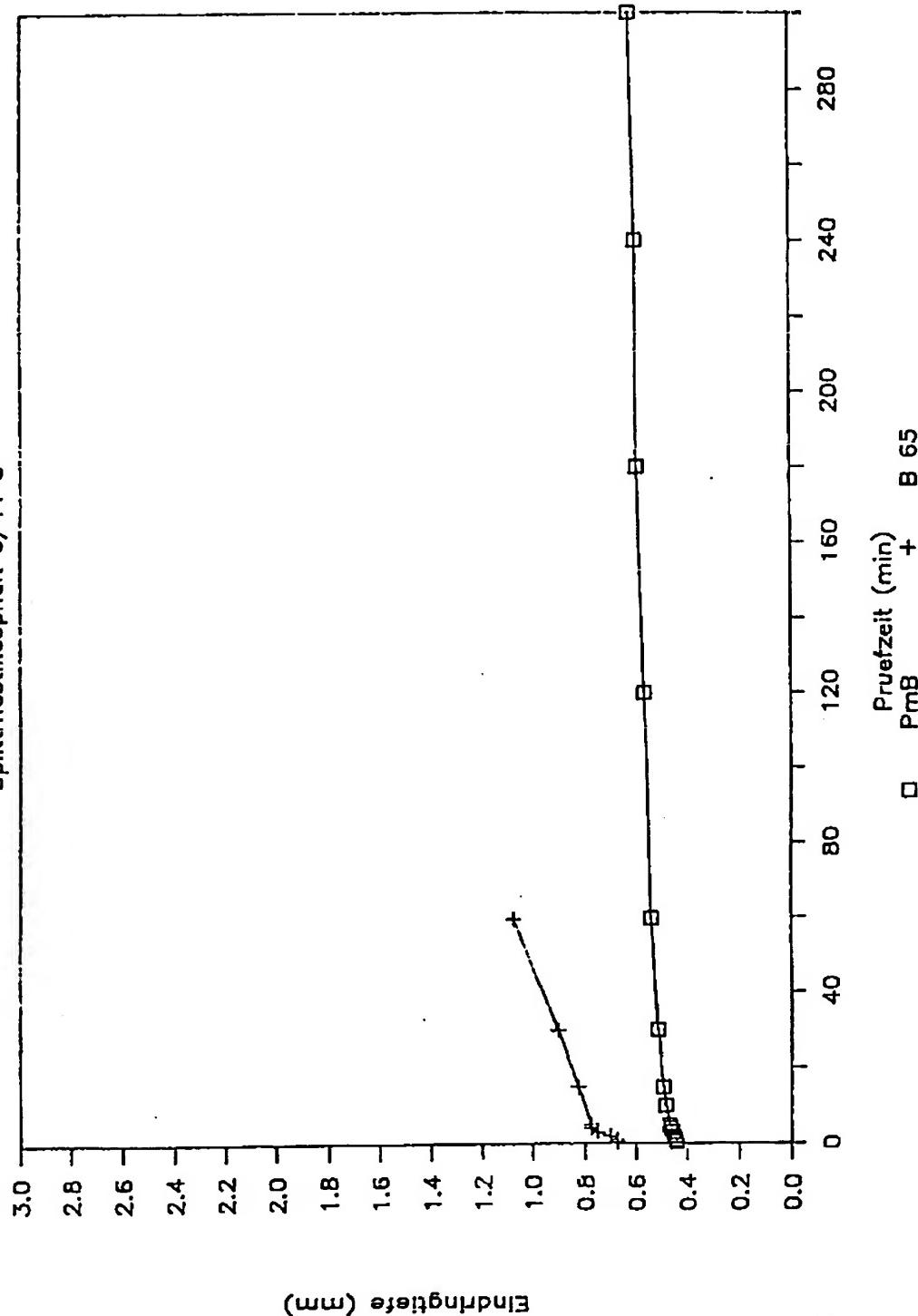
3. Lagerstabiles polymermodifiziertes Bitumen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das polymermodifizierte Bitumen zu 75 bis 98 Gew.-% aus dem Normenbitumen und zu 2 bis 25 Gew.-% aus thermoplastischem Kunststoff besteht.

4. Verfahren zur Herstellung eines polymermodifizierten Bitumens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß unter Einleiten von 500 bis 1500 l Luft/min pro Tonne Einsatzstoff 4 bis 10 Stunden bis zum Erreichen des gewünschten Erweichungspunktes Ring und Kugel behandelt wird.

5. Verfahren zur Verwendung eines lagerstabilen polymermodifizierten Bitumens nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Bindemittel in heißgemischten Asphaltmischungen.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Eindringtiefe bei 70 °C  
Splitmastixasphalt 0/11 S



Eindringtiefe (mm)

Fig. 2